

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭62-59758

⑬ Int. Cl.⁴
C 10 L 9/02
// B 01 D 11/02

識別記号

1 0 3

庁内整理番号

7229-4H
2126-4D

⑭公告 昭和62年(1987)12月12日

発明の数 1 (全4頁)

⑮発明の名称 石炭の化学的脱灰処理装置

⑯特 願 昭56-57426

⑰公 開 昭57-170999

⑱出 願 昭56(1981)4月15日

⑲昭57(1982)10月21日

⑳発 明 者 鬼 塚 重 則 大阪市西区江戸堀1丁目6番14号 日立造船株式会社内
㉑発 明 者 渡 辺 高 延 大阪市西区江戸堀1丁目6番14号 日立造船株式会社内
㉒発 明 者 矢 野 勝 正 大阪市西区江戸堀1丁目6番14号 日立造船株式会社内
㉓出 願 人 日立造船株式会社 大阪市西区江戸堀1丁目6番14号
㉔代 理 人 弁理士 岸本 瑛之助 外4名
㉕審 査 官 近 東 明
㉖参 考 文 献 特開 昭50-151201 (JP, A) 特開 昭52-138089 (JP, A)

1

⑳特許請求の範囲

1 塩酸もしくはクエン酸水溶液に、酸性弗化アンモン、弗化アンモン、酸性弗化ナトリウム、弗化ナトリウム、酸性弗化カリウム、弗化カリウムよりなる群の中から選ばれた弗化物が添加せられてなる脱灰剤溶液が滴され、かつ底部に脱灰剤溶液供給口16を有するとともに、粉碎された石炭が底部近くに供給されるようになされた常圧下で稼動する単数もしくは複数の固液流動層タンクよりなる脱灰処理槽2と、脱灰処理された石炭と脱灰剤溶液とを分離する脱水機6と、脱灰処理後の脱灰剤溶液の一部を処理する排水処理装置10と、脱灰剤溶液調製槽11とを備えており、脱灰処理槽2の底部近くに供給された粉碎原料石炭が脱灰剤溶液流によつて脱灰処理槽2内で流動せしめられ、粉碎原料石炭中の灰分が溶解除去せられ、脱水機6により脱灰炭と脱灰剤溶液とが分離せられ、分離された脱灰剤溶液の大部分が脱灰剤溶液調製槽11に送られ、かつ一部が排水処理装置10においてスラッジ除去せられたのち同調製槽11に送られ、この調製槽11より脱灰剤溶液が脱灰処理槽2へ循環供給せられるようになされたことを特徴とする石炭の化学的脱灰処理装置。
発明の詳細な説明

この発明は、石炭の輸送あるいは燃焼などを円滑に行ない得る脱灰炭を製造するのに適用される

2

石炭の化学的脱灰処理装置に関するものである。

周知のとおり、近年石油供給の見通しの不安、ならびにその価格高騰のため、エネルギーの多様化の必要性が説かれ、その代替品の第1候補として石炭が取り上げられ、その有効な利用法の促進が計られている。石炭は古来主要なエネルギー源として利用されてきたが、石油の出現によつて取つて替わられた。その主な理由は、石油が低廉かつ多量に入手できるようになつたことにも起因するが、石炭が固体であることと、ほとんど利用価値のない灰分を含んでいることにも由来する。すなわち、固体であることから輸送が非常に困難であり、輸送コストがかさむ。石炭中の灰分の存在は石炭のエネルギー密度を低下させ、そのことからも灰分のない石油に比較して効率の悪いエネルギー源といえる。また、灰分は石炭燃焼時にはそのまま排出されるので、最近のように大型化が進んだ火力発電所等では、その処理に多大の費用を要している。また厳密には無機物質だけに限定されないが、硫黄分の問題もある。すなわち、これらの硫黄分は燃焼によつて硫酸化物を生成し、環境汚染の観点から重大な関心が寄せられている。現在わが国は石炭需要の相当量を海外炭に依存しているが、石炭中の灰分は数パーセントから数十パーセントまで存在し、通常は10~20%であり、これらの灰分は有効に利用されず廃棄

され、結局輸送コストの10~20%が無駄に費やされていることになる。このように、石炭の灰分の問題は石炭の有効利用上極めて重大なものであり、石炭の灰分の除去が有効になされればその経済的効果は計り知れないものがある。

また石炭は上記のように固体であるため、その輸送に多大のコストがかかるが、そのコスト低減のために石炭を微粉碎してニューマチック輸送する方法や水スラリーあるいはオイルスラリーなどにして疑似的な流体として輸送する方法が検討されている。また、石炭の燃焼ボイラでは大型になるとほとんど例外なく微粉炭燃焼ボイラが用いられており、このようなボイラでは一般には200メッシュ以下80%程度に粉碎された石炭が使用されている。すなわち、石炭の利用に際しては、微粉炭という形態で取り扱われることが多い。したがって、灰分を除去した微粉炭の供給が可能になれば、石炭の有効利用に大きく貢献できるものと思われる。

ところで、灰分を除去した石炭、すなわち脱炭の供給が望まれるになったのは近年のことであるため、脱炭の製造装置、すなわち石炭の化学的脱炭処理装置については現在のところ有効なものは見当たらない。

ここで、従来の石炭からの灰分の除去法すなわち脱炭法について述べると、これは検討されているが現在のところ真に有効な方法はないと言わざるを得ない。脱炭法の究極の技術となると石炭の液化技術となろうが、これはまだ未来技術の内に数えられているものである。比較的有效な方法としては、粉碎した石炭を水と油の混合したものに懸濁攪拌し、石炭粒子のみを油層で凝集させ、灰分を水層へ分離するオイルアグロメレーションなる方法がある。また古くは石炭を高温、高圧下でアルカリにて処理する方法もある。また極く最近では弗化水素ガスで処理する方法が提案（特開昭55-133487号）されているが、いずれも完全に実用的なものとは言いがたい。すなわち有効な脱炭法はまだ世の中にはでていないのである。

本発明者らは、本特許出願に先だち、脱炭法として塩酸もしくはクエン酸水溶液に弗化物を添加した溶液にて石炭を処理する化学的な方法提案した（特開昭57-151698号公報および特開昭57-162791号公報参照）。ここで弗化物としては、酸

性弗化アンモン、弗化アンモン、酸性弗化ナトリウム、弗化ナトリウム、酸性弗化カリウム、弗化カリウムが有効であり、特に酸性弗化アンモンが有効である。弗化物として酸性弗化アンモンを使用する場合には、先提案の出願明細書に記載されたように、塩酸1~10重量%および酸性弗化アンモン（ NH_4HF_2 ）1.25~10重量%、あるいはクエン酸1~10重量%および酸性弗化アンモン1~10重量%を含む水溶液を使用する。この先提案による方法水溶液反応をベースにしたいわゆる湿式法であり、有害な弗化水素ガスの発生がなく、常温にても脱炭効果を有するものである。

本発明者らはより提案された湿式脱炭法は、いわゆる固液反応で石炭中の灰分を溶解除去しようとするものである。このため石炭と脱炭剤溶液すなわち、塩酸もしくはクエン酸溶液に弗化物を添加した溶液との接触効率を高くする必要がある。原料石炭は粉碎炭、好ましくは100メッシュ以下の粉碎炭を使用し、石炭と脱炭剤溶液を何らかの方法で十分に懸濁攪拌することが望ましい。また、灰分の溶解速度は通常遅いため、十分な滞留時間を取る必要がある。しかしながら、バッチ式の処理方法では処理時間とともに灰分の溶解速度が遅くなる。これは脱炭剤溶液中の脱炭剤濃度が灰分の溶解が進むにつれて低下するため、新鮮な脱炭剤溶液で処理することが望ましい。さらに灰分の溶解速度を上げるために処理温度を上げることが望ましい。灰分を溶解除去するのに用いる脱炭剤溶液は腐食性の液体であるため、装置、配管等の防食のために、脱炭剤溶液には腐食抑制剤を添加することが好ましく、装置もテフロン等の防食加工がし易いように簡単な構造を有し、機械的要素の少ないことが望ましい。

この発明は、上記の点に鑑みなされたものでその構成を、以下図面に示す実施例に基づいて説明する。

なお、実施例はこの発明の具体的な1例を示すものであり、この発明はこのような実施例に限定されるものでない。

灰分を含む原料石炭、好ましくは100メッシュ以下の粉碎炭は、石炭投入口1から連続的に脱炭処理槽2に投入される。ここで粉碎炭としては、例えば乾式粉碎炭、湿式粉碎炭の他、水スラリーで供給される粉碎炭等を使用する。脱炭処理槽2

5

は脱灰剤溶液で満され、かつ仕切板3と脱灰剤溶液供給口16とを有し、固-液系流動層を形成している。ここで脱灰剤溶液とは、腐食抑制剤を含んだ塩酸もしくはクエン酸水溶液に弗化物を添加したものである。腐食抑制剤は装置および配管等を塩酸もしくはクエン酸水溶液の腐食性から防御するためのものであり、市販のものが使用できる。すなわちこの種の腐食抑制剤は、ボイラチューブやプラント配管類の酸洗時に使用されるものをを用いることができる。

塩酸およびクエン酸は、石炭中の灰分、特に鉄系の化合物の溶解に効果を有し、また弗化物は、シリカ系の化合物の溶解に効果を発揮する。しかしながら、これらの酸類と弗化物の両者には相乗作用があり、両者が同一溶液に存在する時に最も大きな脱灰効果を得ることができる。ここで弗化物としては、酸性弗化アンモン、弗化アンモン、酸性弗化ナトリウム、弗化ナトリウム、酸性弗化カリウム、弗化カリウムよりなる群の中から選ばれたものを使用する。これらの弗化物の中では酸性弗化アンモンが脱灰のために最も効果的である。これは単に脱灰作用が強いだけでなく、後の排水処理に際しても、ナトリウム塩やカリウム塩の場合とは異なり、分解可能であるためスラッジ量を増さない効果を有する。

図面に示すように、脱灰処理槽2は、その上端が開放されていて、常圧で稼動するものであり、かつ脱灰剤溶液の温度は常温～80℃である。この脱灰処理槽2は2つの室2A、2Bに分離されており、第1室2Aと第2室2Bの間には隔壁4が設けられている。処理槽2の第1室2Aに投入される石炭粒子の密度は、通常1.2～1.5g/cm³程度であるため、投入された石炭粒子は順次脱灰処理槽2の底部へ降下する。しかしながら、ある種石炭では水あるいは溶液に対して濡れにくい表面状態を有していることもあり、その際には適当な界面活性剤を脱灰剤溶液に添加することにより解決できる。脱灰処理槽2の第1室2Aの底部の供給口16より適当な流速をもって供給される脱灰剤溶液によつて石炭粒子は同槽2の上部へ図中矢印で示すように上昇し、流動攪拌される。そして石炭粒子は隔壁4を越えて脱灰処理槽2の第2室2Bへ導入される。

上記のように、石炭自身の密度は1.2～1.5g/cm³

6

であるが、石炭中に含まれている灰分の密度は2.0～5.0g/cm³であるため、脱灰処理槽2内で原料石炭より灰分が溶解除去されるにつれて、石炭粒子は石炭自身の密度に近づき、脱灰の進んだ石炭粒子の密度は、脱灰されていない石炭粒子のそれよりも小さくなる。このため処理槽2の第1室2Aにおいて脱灰が進んだ石炭粒子は同室2Aの上部に集まり、隔壁4を越えて脱灰処理槽の第2室2Bに移る割合が次第に多くなる。脱灰処理槽2の第2室2Bにおいても第1室2Aの場合と同様に流動攪拌がなされる。灰分の溶解速度は通常遅いため十分な滞留時間を必要とする。なお実施例では脱灰処理槽2が2室2A、2Bの場合を示したが、必要に応じて脱灰処理槽2を追加することもできる。

脱灰処理槽2内で十分に灰分が溶解除去された石炭は、つぎに脱灰取出口5より脱灰剤溶液とともにオーバーフローし、脱水機6に導入され、そこで脱灰炭と脱灰剤溶液に分離される。ここで脱水機6としては遠心分離機あるいは戸過機などが使用可能である。そして脱灰剤溶液の大部分は再び脱灰剤溶液調製槽11に戻されるが、一部は抜き出され、排水処理装置10で脱灰剤溶液中に溶解したSi、Al、Fe等の金属イオン類をスラッジとして除去し、処理された溶液は脱灰剤溶液調製槽11に戻され、循環使用される。

一方、脱水機6で脱水された石炭には塩酸もしくはクエン酸、さらには弗化物が付着しているため、この石炭を洗浄槽7に導入する。そして循環ポンプ8で洗浄水を循環使用しながら、洗浄槽7内で石炭に付着した薬液を洗浄する。なお洗浄槽7は必要に応じて複数基設置する。十分に洗浄された石炭は洗浄槽7から抜き出され、脱水機9に導かれる。なお洗浄槽7に補給する水の量は、スラッジおよび製品石炭に同伴して持ち出される水の量に対応するものである。またこのような水洗には従来の技術が使用される。

つぎに脱水器9で脱水された石炭は必要に応じて乾燥工程を経た後製品石炭となる。脱水機9で分離された水は再び脱灰剤溶液調製槽11に戻される。脱灰剤溶液調製槽11はデカンターの機能を併有しており、仕切板12および沈降物の排出口13を有している。この調製槽11において溶液が所定の濃度となるように脱灰剤を補給する。調

7

8

製後の脱灰剤溶液は、ポンプ14を経て調節弁15により流量調節がなされた後、脱灰剤溶液供給口16より脱灰処理槽2へ供給される。なお灰分の溶解速度は、処理温度が高いほど速くなるため、脱灰剤溶液を加温し、脱灰処理槽2を保温すれば、脱灰効率がさらに上るので好ましいが、通常脱灰剤溶液の温度を常温～80℃とし、80℃を越えて加温する必要はない。

この発明は、上述の次第で、石炭の脱灰処理を連続的に効率よく実施でき、さらにつぎのような効果を奏する。

(i) 粉碎された原料石炭と脱灰剤溶液とが固一液流動層形式の脱灰処理槽2において流動撹拌により撹拌されるため、機械的な撹拌をする必要がなく、機械的撹拌動力が不要である。また脱灰処理装置は、常温～80℃の比較的低い温度でかつ常圧下で稼動するものであるので、操作が非常に簡単であるとともに、使用熱量および動

力が少なくすみ、非常に経済性が高い。さらに脱灰処理層2の構造が非常に簡単であるため、腐食性溶液に対するテフロン等による防食加工を容易に施すことができ、処理層2の腐食を有効に防止し得る。

(ii) 連続脱灰処理層2を採用することにより、脱灰処理層2内で灰分が充分に溶解除去された石炭が連続的に排出され、石炭の脱灰処理を効果よく実施することができる。

図面の簡単な説明

図面はこの発明の実施例を示すフローシートである。

2……脱灰処理槽、2A……第1室、2B……第2室、4……隔壁、6……脱水機、7……洗浄槽、9……脱水機、10……排水処理装置、11……脱灰剤溶液調製槽、16……脱灰剤溶液供給口。

